Химическая связь, волны де Бройля и кратность связи.

Безверхний Владимир Дмитриевич.
Украина, e-mail: bezvold@ukr.net

Резюме: Показано, что химическая связь это чисто квантовый эффект: при образовании связи ядра атомов находятся внутри волн де Бройля валентных электронов. Более того, расстояние между химически связанными ядрами всегда и при всех типах связи меньше, чем волны де Бройля валентных электронов. Следовательно, химическая связь представляет собой квантово-механический эффект. Приведено также физическое обоснование кратности связи, которая представляет собой линейную плотность энергии химической связи.

Ключевые слова: Химическая связь, квантовый эффект, волна де Бройля, стоячая волна, кратность связи, принцип дополнительности.

ВВЕДЕНИЕ.

Квантовая механика это наука, которая описывает нашу реальность. Если сказать более точно, то квантовая механика описывает наш микромир: мир молекул, атомов, ядер и элементарных частиц. То есть, без квантовой механики мы бы не смогли правильно описать реальность, а также создавать современные электронные приборы.

Мир квантовой механики описывается законами природы, которые принципиально отличаются от законов макромира в котором мы существуем. Поэтому, если использовать для описания микромира классическую физику (классическая механика, термодинамика, статистическая физика и классическая электродинамика), то невозможно разумно объяснить и описать нашу реальность. Непонимание квантовой механики - это следствие того, что люди пытаются применить законы, которые по определению не могут описать микромир.

Например, Бор в докторской диссертации (1911) по классической электронной теории металлов доказал теорему, согласно которой магнитный момент любой совокупности элементарных электрических зарядов, движущихся по законам классической механики в постоянном магнитном поле, в стационарном состоянии равен нулю.

“…В 1919 году эта теорема была независимо переоткрыта Хендрикой ван Леувен и носит название теоремы Бора — ван Лёвен. Из неё непосредственно следует невозможность объяснения магнитных свойств вещества (в частности, диамагнетизма), оставаясь в рамках классической физики. Это, видимо, стало первым столкновением Бора с ограниченностью классического описания, подводившим его к вопросам квантовой теории…” [1].

То есть, если мы хотим правильно описать реальные магнитные свойства веществ, нам необходимо отказаться от классических законов.

Аналогично и с электромагнитным излучением – для корректного описания ультрафиолетовой катастрофы нам просто необходимо принять, что излучение представляет собой определенные порции энергии (кванты, 1901 год, М. Планк). Напомним, что классическое описание рассматривает электромагнитное излучение как бесконечно длинную волну.

Мир молекул (порядок несколько ангстрем) также описывается квантовой механикой. Именно поэтому, химическая связь представляет собой чисто квантовый эффект, что мы далее строго покажем. Следовательно, представление химической связи как электромагнитное взаимодействие ядер и движущихся электронов в корне неверно (это типично классический подход). Естественно, такое описание не будет успешным, и как следствие - нет физического обоснования, нет предсказательной силы, а есть только сильно упрощенные, приближенные и нестрогие методы расчета. Итак, приступим к доказательству того, что химическая связь это чисто квантовый эффект.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.

Напомним, что квантовые эффекты начинают существенно себя проявлять тогда, когда расстояние между взаимодействующими частицами становится меньше длины волны де Бройля.

$$ƛ = h / (m * v)$$

Так как в микромире частицы пребывают в постоянном специфическом движении, то согласно де Бройлю, каждой такой частице будет соответствовать волна определенной длины. Если частицы находятся внутри такой волны, то взаимодействие между ними будет иметь квантово-механическую природу, то есть, будет квантовым. Законы классической физике при этом уже не играют решающей роли.

Отсюда строго следует механизм образования химической связи: для образования связи необходимо, чтобы ядра атомов находились внутри волн де Бройля валентных электронов, только при этом условии возможно квантово-механическое взаимодействие между атомами. Далее мы покажем, что расстояние между химически связанными ядрами всегда и при всех типах связи меньше, чем волны де Бройля валентных электронов. Это является неопровержимым доказательством того, что химическая связь представляет собой квантово-механический эффект. Итак, приступим к доказательству.

Используя принцип дополнительности Бора, мы вполне законно можем рассматривать валентные электроны атома и электроны химической связи, как точечные частицы, которые движутся с определенной скоростью. Например, в боровском атоме водорода, электрон движется по орбите радиуса r = 0.5292 Å, со скоростью v = 2.1877 * 10^6 м/с. Тогда, длина стоячей волны на боровской орбите будет равна:

$$\lambda = 2 * \pi * r = 3.3249 \text{ Å}$$

Учитывая, что химическую связь образуют валентные электроны атома, и, зная длину волны де Бройля валентного электрона, мы легко можем определить длину химической связи.

Здесь нужно уточнить, что химическую связь можно представить как колебания струны. Причем, в нашем рассмотрении струной будет стоячая волна де Бройля между ядрами. Ядра атомов являются узлами стоячей волны. Такое представление следует из того, что колебания обычной струны определяются линейной плотностью струны и силой натяжения струны.

Химическая связь также имеет определенную линейную плотность (энергии), которая строго коррелирует с кратностью связи. Более подробно смотри: Примечание 2. Кратность химической связи. Кроме того, линейную плотность химической связи с физической точки зрения можно интерпретировать как силу, удерживающую ядра атомов (F = E/L).

Поэтому, исходя из кратности связи, следует, что химическая связь представляет собой стоячую волну с определенной линейной плотностью энергии. То есть, химическую связь можно рассматривать как колеблющуюся струну с определенной частотой (стоячая волна). Ясно, что эта частота колебаний будет определять энергию данной химической связи. Поэтому, химическая связь — это некий квант энергии, поскольку стоячие волны струны идеально квантуются. Естественно, волна де Бройля электрона будет образовывать стоячую волну.

Так как стоячая волна струны квантуется, то целое число полу-волн (λ/2) будет укладываться по длине струны:

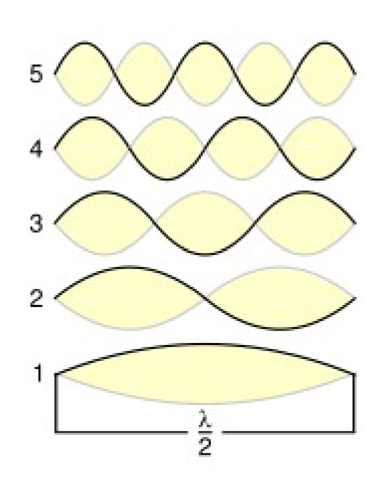
$$L = (\lambda / 2) * n$$

где L – длина химической связи (расстояние между ядрами атомов),

λ – длина волны де Бройля валентного электрона,

n = 1, 2, 3…

Посмотрите на рисунок, на котором показаны колебания струны, прикрепленной к концам [2].



В основном состоянии (n = 1) стоячая волна струны будет представлять собой обычную химическую связь. Тогда, длина химической связи будет равна длине полу-волны де Бройля ($\lambda/2$).

$$L = \lambda / 2$$

Учитывая, что длина волны де Бройля на боровской орбите равна 3.3249 Å (≈ 3.33 Å), мы легко получим теоретическую длину химической связи, которую может образовать атом водорода.

$$L = \lambda / 2 = 3.3249 \text{ Å} / 2 = 1.6625 \text{ Å} \approx 1.66 \text{ Å}.$$

Но, так как при переходе валентного электрона с боровской орбиты в химическую связь выделяется дополнительная энергия, вследствие учета “продольной массы” [3], то длина реальной химической связи всегда будет меньше рассчитанной нами теоретической величины (чем больше энергия, тем меньше длина волны). Например, в молекулярном ионе водорода и в молекуле водорода, длина химической связи образованной из одного, и соответственно двух валентных электронов, равна:

$$L(H2+) = 1.06 \text{ Å}$$

$$L(H\text{-}H) = 0.7416 \text{ Å}$$

То есть, длина обоих связей меньше 1.66 Å, что и следовало ожидать, основываясь на наших предположениях.

Фактически, полученная нами “максимальная” длина связи для боровского электрона водорода (1.66 Å) ограничивает длину “сильных” химических связей в которых может участвовать атом водорода.

Но, так как длина де Бройля для электрона водорода равна 3.33 Å, то “слабые” химические связи с участием атома водорода, могут иметь длину до 3.33 Å. Теоретически возможно еще большее увеличение длины связи, то есть более 3.33 Å, за счет изменения характеристик валентного электрона и, следовательно, увеличения длины волны де Бройля. Но, такое увеличение, приведет к очень сильному уменьшению энергии связи - это будут уже “ультра-слабые” связи с участием атома водорода.

Подтверждением выше сказанного есть реальные водородные связи, которые делятся на “слабые” (энергия порядка 20 – 50 кДж/моль) и “сильные” водородные связи с энергией в 100 кДж/моль и более. Причем, длина “слабых” водородных связей действительно больше 1.66 Å (до 3 Å и больше), а длина “сильных” связей – меньше 1.66 Å (водородные и обычные ковалентные связи с участием атома водорода).

Также принято считать, что атомы могут быть связаны водородной связью, если расстояние между ними составляет до 3.6 Å, что полностью подтверждает сказанное.

Уточним, что при расчете длины связи, нужно учитывать и другой атом, ведь в классической ковалентной двух-электронной связи участвуют валентные электроны разных атомов. Поэтому, для более точного анализа связей с участием водорода рассчитаем длину волны де Бройля валентного электрона для атомов кислорода и фтора.

Для расчетов допустим, что валентный электрон вращается по круговой “боровской” орбите соответствующего атома. Тогда, реальный радиус атома будет “боровским” радиусом для конкретного атома. В этом случае расчеты полностью аналогичны приведенным выше.

Радиус атома кислорода согласно Энрико Клементи составляет 0.48 Å [4].

Рассчитаем длину волны и полу-волны.

$$r(O) = 0.48 \text{ Å}$$

$$\lambda = 2 * \pi * r = 3.0159 \text{ Å} \approx 3 \text{ Å}$$

$$L = \lambda / 2 = 3.0159 \text{ Å} / 2 = 1.5080 \text{ Å} \approx 1.5 \text{ Å}.$$

Согласно расчету, “сильные” связи с участием атомов водорода и кислорода будут меньше 1.5 Å, а “слабые” связи будут больше 1.5 Å, но меньше 3 Å. Тогда, “ультра-слабые” связи (OH) будут иметь длину больше 3 Å.

Радиус атома фтора по Клементи равен 0.42 Å [4]. Рассчитаем длину волны и полу-волны.

$$r(F) = 0.42 \text{ Å}$$

$$\lambda = 2 * \pi * r = 2.6389 \text{ Å} \approx 2.64 \text{ Å}$$

$$L = \lambda / 2 = 2.6389 \text{ Å} / 2 = 1.3195 \text{ Å} \approx 1.32 \text{ Å}.$$

То есть, “сильные” связи с участием атомов водорода и фтора будут меньше 1.32 Å, а “слабые” связи будут больше 1.32 Å, но меньше 2.64 Å.

Для подтверждения полученных результатов рассмотрим энергию и длину связей с участием водорода в димере воды, в дифторид-анионе, и в фтористом водороде [5].

В димере воды $(H_2O)_2$ длина водородной связи составляет 1.77 Å, а энергия 21.5 кДж/моль. Длина обычной ковалентной связи O-H составляет 0.96 Å.

$(H_2O)_2$

Водородная связь (O…H). L = 1.77 Å, E = 21.5 кДж/моль

O-H,   L = 0.96 Å

То есть, в димере воды "слабая" водородная связь имеет длину больше 1.5 Å, как мы и предсказали (больше длины полу-волны атомов кислорода и водорода, 1.5 Å, 1.66 Å). А обычная ковалентная O-H связь, имеет длину меньше указанных величин.

В дифторид-анионе $[F \ldots H \ldots F]^{-}$ обе водородные связи равны. Длина одной такой связи составляет 1.13 Å, а энергия – 150 кДж/моль.

$[FHF]^{-}$

Водородная связь (F…H).   L = 1.13 Å,   E = 150 кДж/моль

Как видим "сильная" водородная связь в дифторид-анионе имеет длину 1.13 Å, то есть, меньше длины полу-волны атома фтора (1.32 Å), и естественно меньше полу-волны водорода (1.66 Å). Это действительно "сильная" водородная связь, так как ее энергия составляет 150 кДж/моль.

Обычная ковалентная связь H-F во фтористом водороде имеет длину 0.92 Å, что также меньше полу-волны атома фтора (1.32 Å).

H-F,   L = 0.92 Å

Интересно отметить, что одинарная связь в молекуле фтора имеет длину 1.404 Å, что немного больше длины полу-волны валентного электрона для атома фтора (1.32 Å).

L(F-F) = 1.404 Å

$\lambda / 2 = 1.32$ Å

Такое увеличение длины химической связи обусловлено отталкиванием электронных пар различных атомов фтора (каждый атом имеет три пары). Следовательно, можно строго утверждать, что кратность связи в молекуле фтора будет меньше единицы.

Далее проанализируем атом углерода, так как химия углерода это основа нашей жизни.

Радиус атома углерода по Клементи составляет 0.67 Å [4]. Рассчитаем длину волны и полу-волны для валентного электрона.

r(C) = 0.67 Å

$\lambda = 2 * \pi * r = 4.2097$ Å ≈ 4.21 Å

$L = \lambda / 2 = 4.2097$ Å $/ 2 = 2.1049$ Å ≈ 2.11 Å.

Следовательно, “сильные” С-С связи будут иметь длину меньше 2.11 Å, а “слабые” С-С связи будут больше 2.11 Å, но меньше 4.21 Å. “Ультра-слабые” С-С связи будут иметь длину большую, чем 4.21 Å.

Это соответствует действительности. Вот данные по длине и энергии С-С связей в этане, этилене и ацетилене [6].

$H_3C{-}CH_3$ $L_{C-C} = 1.543$ Å

$H_2C{=}CH_2$ $L_{C=C} = 1.338$ Å

$HC{\equiv}CH$ $L_{C\equiv C} = 1.205$ Å

$H_3C{-}CH_3$ $E_{C-C} = 347.9397$ kj/mole

$H_2C{=}CH_2$ $E_{C=C} = 615.489$ kj/mole

$HC{\equiv}CH$ $E_{C\equiv C} = 812.278$ kj/mole

Ясно, что данные ковалентные связи это “сильные” связи.

Интересно другое, в бензоле, и других ароматических соединениях существуют и “слабые” С-С связи – это взаимодействие через цикл. Данный тип взаимодействия в сконденсированных ароматических соединениях типа нафталина, антрацена, фенантрена, коронена, бензпирена и т.п. – это типичные “слабые” и “ультра-слабые” С-С связи. Вот структура молекул нафталина и фенантрена [7]:

В бензоле взаимодействие через цикл это формально “слабая” С-С связь, но по энергии она очень близка к “сильным” химическим связям: длина такой связи - 2.42 Å, а энергия - 81.5252 кДж/моль. Вообще-то, связь с энергией больше 80 кДж/моль можно считать “сильной” связью - это просто вопрос классификации [7, стр. 4-5].

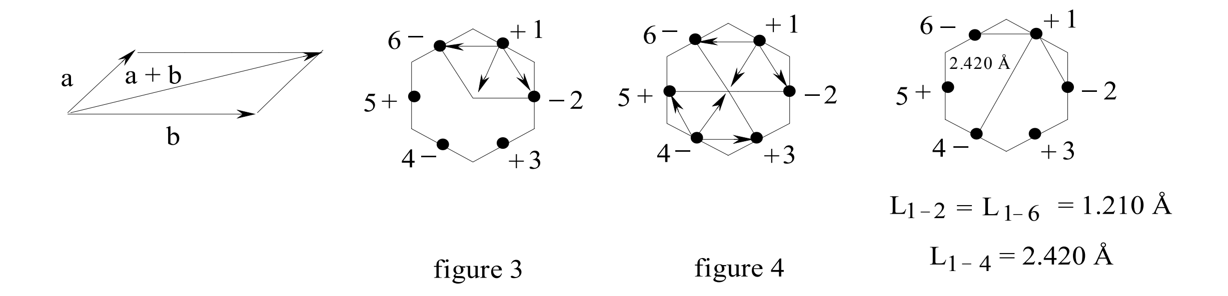


figure 3 figure 4

figure 5

L(1-4, 2-5, 3-6) = 2.42 Å

Как видно из схемы молекулы бензола, при взаимодействии через цикл, электроны (или трёхэлектронные связи) находятся на расстоянии 2.42 Å, что больше длины полу-волны для валентного электрона углерода (2.11 Å), но меньше длины волны (4.21 Å). Энергия одного такого взаимодействия равна 81.5252 кДж/моль [7, стр. 10-11].

Три взаимодействия через цикл представляют собой энергию делокализации бензола [7, стр. 11]:

$3 \cdot E = 244.5756$ kj/mole

Взаимодействие между слоями графита это тоже типичная "слабая" химическая связь: расстояние между слоями – 3.35 Å, что больше длины полу-волны (2.11 Å), но меньше длины волны (4.21 Å) валентного электрона углерода.

Данный подход к объяснению химической связи легко описывает и металлическую связь. Рассмотрим щелочные металлы.

Напомним, что металлическая связь переходит в ковалентную при испарении щелочных металлов - пары металлов состоят из двухатомных молекул Ме-Ме и свободных атомов (при конденсации паров снова получаем металлическую связь). Энергия и длина ковалентной связи Ме-Ме в соответствующих димерах показаны [8]:

Li_2, L(Li-Li) = 2.67 Å, E(Li-Li) = 102 кДж/моль

Na_2, L(Na-Na) = 3.08 Å, E(Na-Na) = 73 кДж/моль

K_2, L(K-K) = 3.92 Å, E(K-K) = 57 кДж/моль

Rb_2, L(Rb-Rb) = 4.10 Å, E(Rb-Rb) = 49 кДж/моль

Cs_2, L(Cs-Cs) = 4.30 Å, E(Cs-Cs) = 42 кДж/моль

То есть, одинарная связь в двухатомных молекулах щелочных металлов Ме–Ме – это типичная ковалентная связь, энергия которой немного занижена из-за большой длины связи, что абсолютно нормально, так как энергия и длина химической связи строго коррелируют (чем больше длина, тем меньше энергия).

Особо отметим, что в металлах (металлическая связь), ядра атомов находятся на расстоянии, которое намного больше соответствующей одинарной связи Ме–Ме. Например, постоянная трансляционной решётки кристалла лития составляет a = 3.502 Å, а длина ковалентной связи Li-Li в димере составляет 2.67 Å. Аналогично и для других металлов [9].

Li → a = 3.502 Å, L(Li-Li) = 2.67 Å

Na → a = 4.282 Å, L(Na-Na) = 3.08 Å

K → a = 5.247 Å, L(K-K) = 3.92 Å

Rb → a = 5.69 Å, L(Rb-Rb) = 4.10 Å

Cs → a = 6.084 Å, L(Cs-Cs) = 4.30 Å

Поэтому, кажется логичным, что расширить ковалентную связь на металлы невозможно. Но, это не так.

Если мы допустим, что радиус металла это радиус “боровской” орбиты валентного электрона, и далее рассчитаем длину полу-волны электрона, то увидим, что даже допустимая длина типичной “сильной” ковалентной связи (металла) всегда больше постоянной трансляционной решётки. Длина волны де Бройля (электрона) будет намного больше постоянной решетки. Поэтому, “слабые” связи могут охватывать несколько атомов (~ 3).

Далее, для демонстрации сказанного, исходя из радиусов щелочных металлов по Клементи [4], рассчитаем длину волны и полу-волны валентного электрона, и сравним с постоянной решетки.

Литий:

Li, $r = 1.67$ Å, $\lambda(Li) = 10.493$ Å

$a = 3.502$ Å, $\lambda/2 = 5.247$ Å.

Натрий:

Na, $r = 1.90$ Å, $\lambda(Na) = 11.938$ Å

$a = 4.282$ Å, $\lambda/2 = 5.969$ Å.

Калий:

K, $r = 2.43$ Å, $\lambda(K) = 15.268$ Å

$a = 5.247$ Å, $\lambda/2 = 7.634$ Å.

Рубидий:

Rb, $r = 2.65$ Å, $\lambda(Rb) = 16.650$ Å

$a = 5.69$ Å, $\lambda/2 = 8.325$ Å.

Цезий:

Cs, $r = 2.98$ Å, $\lambda(Rb) = 18.724$ Å

$a = 6.084$ Å, $\lambda/2 = 9.362$ Å.

Как видим длина полу-волны валентного электрона щелочного металла больше постоянной решетки примерно в 1.5 раза, естественно, длина волны будет больше в 3 раза.

Из рассчитанных данных очевидно, что между ядрами металлов (металлическая связь), за счет полу-волны (или волны) де Бройля валентных электронов, может образоваться химическая связь, которая по своей сути подобна ковалентной связи. Но, так как валентные электроны металла обобществлены, то “металлическая ковалентная” связь должна охватывать многие атомы (ионы). Это возможно, если длина волны увеличится до требуемой величины.

Следовательно, при оптимальной длине волны мы получим устойчивую кристаллическую структуру металла (чем больше длина волны, тем меньше энергия, но большое количество атомов участвует в связи).

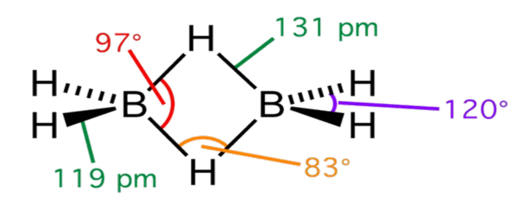
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Таким образом, химическая связь – это чисто квантовый эффект, который образуется между ядрами атомов за счет волн де Бройля валентных электронов. Данный механизм образования связи можно считать универсальным, так как он с единых теоретических позиций дает возможность объяснить разные типы химической связи вплоть до межмолекулярного взаимодействия.

Причем, физическая суть химической связи проста и понятна – это стоячая волна (или полу-волна) де Бройля валентных электронов между ядрами. При таком подходе очевидно, что электроны химической связи абсолютно равноценны и вносят одинаковый вклад в связь.

При образовании химической связи из разных атомов, валентные электроны будут иметь разные "входные" характеристики (скорость, импульс, энергия и т.п.), поэтому, будет происходить определенное усреднение характеристик обобществленных электронов, которые формируют химическую связь.

Также необходимо отметить, что представление о химической связи как о стоячей волны де Бройля между ядрами дает возможность наглядно объяснить механизм образования трехцентровой двух-электронной связи, например, в диборане (BH3)2. Напомним, что трехцентровая двух-электронная связь – это такая химическая связь, когда пара электронов локализована в пространстве между тремя атомами. Классический пример – структура диборана B – H – B. Посмотрите на рисунок [10].

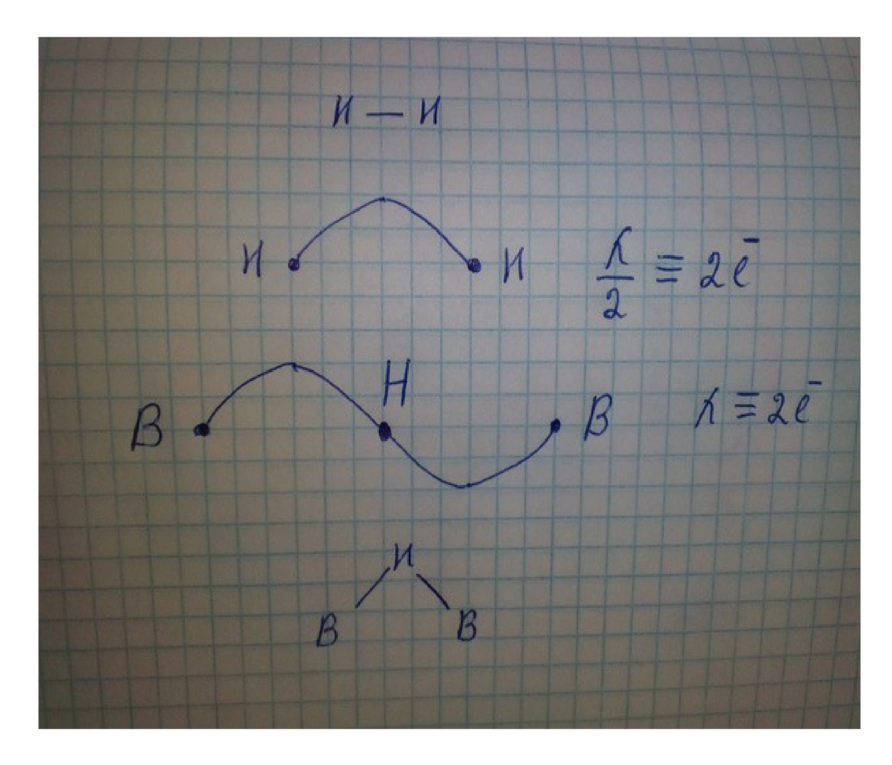


Обратите внимание, что угол связи B – H – B составляет 83˚, а длина отдельной B – H связи (половина) равна 1.31 Å. Обычная, "нормальная" двух-электронная связь локализована между двумя ядрами. Поэтому с классической точки зрения непросто объяснить, почему пара электронов "обслуживает" сразу три ядра. Причем, ядра образуют треугольник.

Но все меняется, если вспомнить, что химическая связь представляет собой стоячую волну де Бройля между ядрами. Ядра атомов при этом являются узлами стоячей волны. Напомним, что стоячая волна – это колебательный процесс, характеризующийся устойчивым в пространстве распределением чередующихся максимумов (пучностей) и минимумов (узлов) амплитуды колебаний. Причем, количество узлов для стоячей волны теоретически не ограничено.

Следовательно, для одной химической связи количество узлов может быть два (тогда это "обычная" двухцентровая связь), а может быть и три (тогда это трехцентровая связь). Поэтому, легко

представить трехцентровую двух-электронную химическую связь. Посмотрите на картинку, которая все объясняет.



Естественно, этот подход можно использовать с разным числом электронов и с разным числом ядер.

Примечание 1. Некоторые сведения о принципе дополнительности Бора.

“Принцип дополнительности (также принцип комплементарности)... сформулированный в 1927 году Нильсом Бором. Согласно этому принципу, для полного описания квантово-механических явлений необходимо применять два взаимоисключающих (“дополнительных”) набора классических понятий, совокупность которых даёт исчерпывающую информацию об этих явлениях как о целостных.

Например, дополнительными в квантовой механике являются пространственно-временная и энергетически-импульсная картины.

Описания любого физического объекта как частицы и как волны дополняют друг друга, одно без другого лишено смысла, корпускулярный и волновой аспекты описания обязательно должны входить в описание физической реальности...

Принцип дополнительности лёг в основу так называемой копенгагенской интерпретации квантовой механики...

Согласно этой интерпретации, заимствованные из классической физики, динамические характеристики микрочастицы (её координата, импульс, энергия и др.) вовсе не присущи частице самой по себе. Смысл и определённое значение той или иной характеристики электрона, например, его импульса, раскрываются во взаимосвязи с классическими объектами, для которых эти величины имеют определённый смысл и все одновременно могут иметь определённое значение...

Роль принципа дополнительности оказалась столь существенной, что Вольфганг Паули даже предлагал назвать квантовую механику “теорией дополнительности”, по аналогии с теорией относительности...” [11].

Примечание 2. Кратность химической связи.

Можно показать, что с физической точки зрения кратность химической связи (или в теории МО - порядок связи) это буквально линейная плотность энергии химической связи. Но сначала вспомним, что такое кратность связи в классическом понимании. Проще всего это продемонстрировать на примере этана, этилена и ацетилена.

H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
L_{C-C} = 1.543 Å	$L_{C=C}$ = 1.338 Å	$L_{C\equiv C}$ = 1.205 Å

В этане кратность связи C−C равна 1,

в этилене кратность связи C=C равна 2,

в ацетилене кратность связи C≡C равна 3.

Таким образом, химическая связь образованная двумя электронами имеет кратность связи равную единице. Такая связь существует, например, в молекуле этана (С – С связь), или в молекуле водорода (Н – Н связь), или в молекуле воды (О – Н связь), или в молекуле спирта (С – О связь).

Химическая связь образованная четырьмя электронами имеет кратность связи два. Такая связь присутствует в молекуле этилена (С = С связь) или в молекулах формальдегида и ацетона (С = О связь).

Химическая связь образованная шестью электронами имеет кратность связи три. Такая связь присутствует в молекуле ацетилена (С≡С связь), а также в молекулах синильной кислоты (С≡N связь) и азота (N≡N связь).

Кратность химических связей может быть и дробной. Например, в бензоле кратность С – С связи составляет 1.66, а в графите кратность С – С связи составляет 1.54 [7, стр. 10]. В целом, глядя на структурную формулу молекулы можно сразу определить кратность химических связей. Но все же возникают трудности, поскольку существуют связи с дробной кратностью, и тогда, классические формулы не могут корректно передать структуру молекулы. Посмотрите на молекулу мочевины и сравните классическую и реальную структуры [7, стр. 31].

Классическая структура | Реальная структура

$$H_2\ddot{N}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\ddot{N}H_2$$

$$L_{C\text{-}N} = 1.33\ \text{Å},\quad L_{C\text{-}O} = 1.27\ \text{Å}$$

Классическая структура	Реальная структура
Кратность C−N = 1	Кратность C−N (L=1.33 Å) = 1.686
Кратность C−O = 2	Кратность C−O (L=1.27 Å) = 1.486
$E_{C\text{-}N}$ = 291.834 кДж/моль	$E_{C\text{-}N}$ (L = 1.33 Å) = 523.790 кДж/моль
$E_{C\text{-}O}$ = 728.538 кДж/моль (для $R_2C{=}O$)	$E_{C\text{-}O}$ (L = 1.27 Å) = 496.940 кДж/моль
$E_1 = E_{C\text{-}O} + 2E_{C\text{-}N}$ = 1312.206 кДж/моль	$E_2 = E_{C\text{-}O} + 2E_{C\text{-}N}$ = 1544.520 кДж/моль

$\Delta E = E_2 - E_1$ = 1544.520 кДж/моль - 1312.206 кДж/моль = 232.314 кДж/моль

Как видим, разница в энергетическом балансе реальной структуры и классической структуры, составляет больше 230 кДж/моль. То есть, классическая структура не совсем корректно передает свойства молекулы.

Более того, используя классический подход можно присвоить кратность равную единице, например, всем C – H связям, или всем O – H связям, или всем N – H связям. В принципе так и делается - но это не верно. Поскольку все вышеперечисленные химические связи в разных химических веществах обладают совершенно разными свойствами. Но, классический подход не делает никаких различий между вышеуказанными связями (все имеют одинаковую кратность).

Рассмотрим C – H связи, которые с классической точки зрения имеют кратность равную единице, но имеют разные химические свойства. Для этого проанализируем C – H связи в молекулах этана, этилена и ацетилена [длина - 6, стр. 143; энергия – 12]:

$CH_3–CH_2−H$, $L_{C\text{-}H}$ = 1.0914 Å, $E_{C\text{-}H}$ = 405.848 кДж/моль

$H_2C{=}CH−H$, $L_{C\text{-}H}$ = 1.085 Å, $E_{C\text{-}H}$ = 435.136 кДж/моль

$HC{\equiv}C−H$, $L_{C\text{-}H}$ = 1.059 Å, $E_{C\text{-}H}$ = 476.976 кДж/моль

Как видим, длины C – H связей и их энергии очень близки. Но это совершенно разные химические связи с разными химическими свойствами. Особенно это касается C – H связи в молекуле ацетилена. Именно эта химическая связь радикально отличается от двух других связей.

По свойствам, C – H связь в этилене практически не отличается от C – H связи в этане (скажем, кардинально не отличается). Но если мы перейдем к C – H связи в ацетилене, мы получим связь, которая радикально отличается от двух других. Дело в том, что C – H связь в ацетилене является

нормальной кислотной связью, которая при диссоциации дает катион водорода. Проще говоря, с химической точки зрения ацетилен - это типичная кислота. И именно С – Н связь ацетилена придает ему кислотные свойства.

Например, С – Н связь ацетилена реагирует с натрием, с образованием водорода и гидроацетиленида натрия (или ацетиленида, в зависимости от количества натрия). Это тривиальная реакция металла с кислотой - подобно цинк реагирует с соляной кислотой.

$$2Na + 2HC{\equiv}C{-}H \rightarrow 2HC{\equiv}C{-}Na + H_2$$

Сравним кислотности метана, этилена и ацетилена [13]:

Метан, pKa = 40, Ka = 10^(-40)
Етилен, pKa = 36.5, Ka = 10^(-36.5)
Бензол, pKa = 37, Ka = 10^(-37)
Ацетилен, pKa = 25, Ka = 10^(-25)

То есть, кислотность ацетилена в 10^15 раз больше кислотности метана, а значит, и этана. А кислотность ацетилена в 10^11.5 раз больше, чем у этилена. Напомним, что кратность С – Н связи в этане, этилене и ацетилене согласно классического подхода равна единице. Согласитесь, что реальные кислотные свойства веществ опровергают данный подход.

Естественно, что остальная часть молекулы также влияет на С – Н связь. Но, все же мы должны признать, что исходя из современных представлений о кратности связей, мы не можем правильно предсказать такую разницу в кислотности. Мы можем объяснить эту разницу, но не можем предсказать.

Проблема в том, что мы даже теоретически не можем разделить эти связи, классифицировать их, что они разные. Если попытаться вычислить их кратности разными методами, то численные значения будут в пределах погрешности метода расчета. Эти трудности - результат непонимания физической природы кратности связи. Поэтому, мы постараемся понять в чем именно заключается физическая суть химической связи.

Можно показать, что с физической точки зрения кратность химической связи - это плотность энергии связи, точнее, линейная плотность энергии связи. Для демонстрации рассмотрим химические С – С связи в этане, этилене и ацетилене. Данные связи выбраны не случайно, они наиболее изучены, играют важную роль в органической химии, и к тому же неполярны. Если рассматривать полярные связи (C - N, C - O и т. д.), то эффекты поляризации внесут ошибки, и мы не сможем анализировать химическую связь “в чистом виде”. Рассмотрим значения энергий и длин этих связей [6].

$H_3C{-}CH_3$	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$
L_{C-C} = 1.543 Å	$L_{C=C}$ = 1.338 Å	$L_{C\equiv C}$ = 1.205 Å

H_3C-CH_3 E_{C-C} = 347.9397 kj/mole

$H_2C=CH_2$ $E_{C=C}$ = 615.489 kj/mole

$HC\equiv CH$ $E_{C\equiv C}$ = 812.278 kj/mole

Чтобы получить плотность энергии связи (линейную), мы выполним простую операцию - разделим энергию химической связи на длину данной химической связи.

$$F = E / L$$

Получаем следующие числовые значения:

Этан, F(1) = 225.496 кДж/(моль*Å)

Этилен, F(2) = 460.007 кДж/(моль*Å)

Ацетилен, F(3) = 674.090 кДж/(моль*Å)

А теперь возьмем за единицу измерения F(1), то есть, примем, что F(1) = 1. Тогда получаем следующие значения кратности C – C связи (f).

Этан, f(1) = 1

Этилен, f(2) = 2.040 ≈ 2

Ацетилен, f(3) = 2.989 ≈ 3

То есть, мы получили привычные для химии значения кратности C – C связи в этане, этилене и ацетилене (1, 2, 3). Если таким образом мы вычислим кратность C – C связи в бензоле, то получим значение 1.695.

Бензол, C – C, E = 534.0723 кДж/моль, L = 1.397 Å [7, стр. 10]

Бензол, f = 1.695

Более того, теперь мы можем определить кратность раннее рассмотренных C – H связей. Итак, для C – H связей мы имеем следующие значения энергии и длины [длина - 6, стр. 143; энергия - 12]:

$CH_3–CH_2−H$, $L_{c-н}$ = 1.0914 Å, $E_{c-н}$ = 405.848 кДж/моль

$H_2C=CH−H$, $L_{c-н}$ = 1.085 Å, $E_{c-н}$ = 435.136 кДж/моль

$HC\equiv C−H$, $L_{c-н}$ = 1.059 Å, $E_{c-н}$ = 476.976 кДж/моль

Указанным выше способом определяем их кратность (за единицу принимаем кратность C – H связи в этане). Тогда мы получим следующие значения.

Этан, C−H, F = 371.860 кДж/(моль*Å), f = 1

Этилен, C−H, F = 401.047 кДж/(моль*Å), f = 1.079

Ацетилен, C−H, F = 450.402 кДж/(моль*Å), f = 1.211

То есть, кратность C – H связи в этане равна 1, в этилене – 1.079. А в ацетилене кратность C – H связи равна 1.211. Здесь мы получили разные значения кратности для разных связей, и это верно, поскольку химические свойства этих связей различны.

Описанный подход удобен тем, что используя линейную плотность химической связи можно сравнивать различные химические связи и легко вычислять их действительные кратности, которые соответствуют реальным свойствам веществ.

Вычислим кратность C−H связи в бензоле (если за 1 принять кратность C−H связи в этане).

Бензол, C−H, $L_{C\text{-}H}$ = 1.084 Å [6, стр. 143], $E_{C\text{-}H}$ = 439.066 кДж/моль (вычислено ниже по уравнению)

Тогда F = 405.042 кДж/(моль*Å),

и кратность связи (C−H) будет равна f = 1.089

Следовательно, кратность C – H связи в бензоле несколько больше, чем в этилене (сравните: 1.089 и 1.079), но значительно меньше, чем в ацетилене (1.211), что верно и подтверждается химическими свойствами: C – H связь бензола не вступает в реакцию с металлическим натрием, а для C – H связи ацетилена реакция с натрием это характерная реакция.

Отметим, что линейная плотность химической связи имеет физическую интерпретацию, по сути это сила, удерживающая ядра атомов. Напомним, что энергия деленная на длину равна силе.

$$F = E / L$$

Таким образом, кратность химической связи можно рассматривать как силу удерживающую атомы. Фактически, эту силу можно рассматривать как специфический аналог силы Гука:

$$F = - k * \Delta x$$

В упрощенном виде химическую связь можно рассматривать как пружину с определенной жесткостью. Жесткость пружины - это кратность химической связи. Чем прочнее химическая связь, тем больше кратность связи, тем более жесткой будет наша пружина. Эта аналогия прямо подтверждается данными инфракрасной спектроскопии - по ИК-спектру легко различить связи с разной кратностью (1, 2, 3).

“...Просто удивительно, что молекулярные колебания могут быть обработаны с использованием ньютоновской механики для расчета правильных колебательных частот. Основное предположение состоит в том, что каждое колебание может рассматриваться так, как если бы оно соответствовало пружине. В гармоническом приближении колебания подчиняются закону Гука: сила необходимая для растяжения пружины, пропорциональна растяжению. Константа пропорциональности называется силовой константой k...

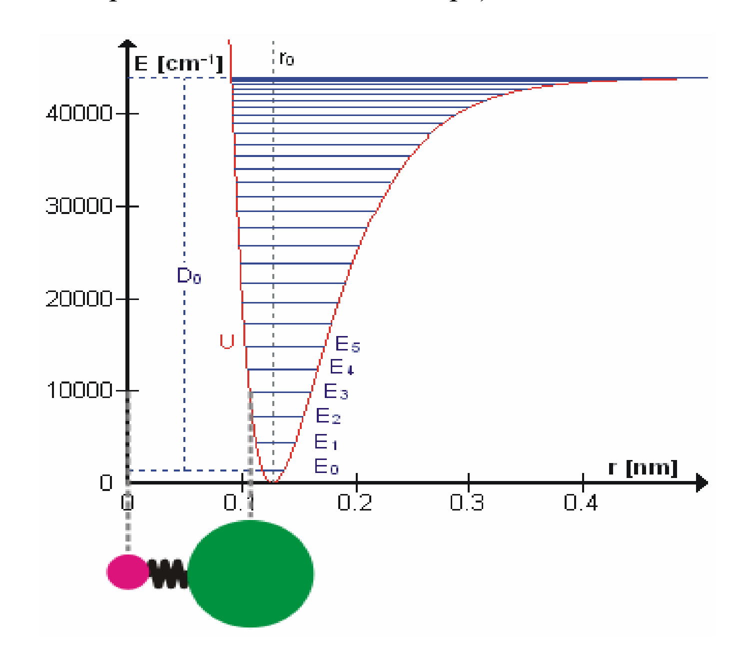
В гармоническом приближении потенциальная энергия молекулы является квадратичной функцией нормальной координаты. Отсюда следует, что силовая постоянная равна второй производной потенциальной энергии…

Решая волновое уравнение Шредингера, энергетические состояния для каждой нормальной координаты задаются выражением

$$En = h * (n + 1/2) * \nu = h * (n + 1/2) * 1/(2*\pi) * (k/m)^{0.5}$$

где n — квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2... В молекулярной спектроскопии, где изучаются несколько видов молекулярной энергии и используются несколько квантовых чисел, это колебательное квантовое число часто обозначается как v.

Таким образом, разница в энергии при изменении n (или v) на 1 равна h*ν, произведению постоянной Планка и частоты колебания, полученной с использованием классической механики. При переходе с уровня n на уровень n+1 за счет поглощения фотона частота фотона равна классической частоте колебаний ν (в приближении гармонического осциллятора)...



Молекула HCl как ангармонический осциллятор, колеблющийся на уровне энергии E3. Здесь D0 – энергия диссоциации, длина связи r0, потенциальная энергия U. Энергия выражается в волновых числах. Молекула хлористого водорода присоединена к системе координат, чтобы показать изменение длины связи на кривой…” **[14].**

Используя данные о С-Н связях в этане, этилене и ацетилене можно получить зависимость энергии от длины химической связи E = a + b/r + c/r^2. Для С-Н связи получаем следующее уравнение:

$$E\ (C\text{-}H) = -112104.88181312 + \frac{239481.07645903}{L} - \frac{127352.04548799}{L^2}$$

Если длины связей взяты в ангстремах, то энергия связи получается в кДж/моль. Зависимость E = f(L) для С−Н связи вычислена по раннее апробированному алгоритму [7, стр. 12-16].

Для длин связей используем данные [6, стр. 143]:

CH_3CH_2−H H_2C=CH−H   HC≡C−H

L_{C-H} = 1.0914 Å L_{C-H} = 1.085 Å L_{C-H} = 1.059 Å

Для энергий связей возьмем данные (это энергии диссоциации данных связей) [12]:

CH_3CH_2−H H_2C=CH−H   HC≡C−H

E_{C-H} = 405.848 кДж/моль E_{C-H} = 435.136 кДж/моль E_{C-H} = 476.976 кДж/моль

Таблица 1. Вычисление коэффициентов для зависимости E = f(L) для C−H связи.

	1/x	1/x²	$\frac{(y-y_1)}{(1/x-1/x_1)}$	$\frac{((1/x)(y-y_1))}{(1/x-1/x_1)}$	x (L, Å)	y (E, кДж/моль)
					1.0914	405.848
	0.92165899	0.84945529	5419.05338625	4994.51925000	1.0850	435.136
	0.94428706	0.89167806	2537.32148311	2395.95985185	1.0590	476.976
∑	1.86594605	1.74113334	7956.37486936	7390.47910185	3.2354	1317.960

$1/x_1 = 0.91625435$ $x_1 = 1.0914$ $y_1 = 405.848$

$\Sigma(1/x^2) = 2.58065538$ $\Sigma(1/x) = 2.78220040$

c = -127352.04548799   b = 239481.07645903   a = -112104.88181312

$$E\ (C\text{-}H) = -112104.88181312 + \frac{239481.07645903}{L} - \frac{127352.04548799}{L^2}$$

Из уравнения получаем следующие значения энергии:

CH_3CH_2−H L_{C-H} = 1.0914 Å E_{C-H} = 405.848 кДж/моль

CH_2=CH−H L_{C-H} = 1.085 Å E_{C-H} = 435.136 кДж/моль

HC≡C−H L_{C-H} = 1.059 Å E_{C-H} = 476.976 кДж/моль

L_{C-H} = 1.084 Å - это длина C−H связи в бензоле [6, стр. 143].

Бензол, C−H, L_{C-H} = 1.084 Å E_{C-H} = 439.066 кДж/моль

REFERENCES.

1. Niels Bohr. Wikipedia (ru). Niels Bohr - Wikipedia

2. Overtone. Wikipedia (ru). Обертон — Википедия

3. Bezverkhniy V. D. Bohr Model of the Atom, Mass Defect and Chemical Bond. SSRN Electronic Journal, 5 Dec 2022. P. 4-5. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4257744

4. Clementi, E.; Raimond, D. L.; Reinhardt, W. P. Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons. Journal of Chemical Physics. 1967. Vol. 47, no. 4. P. 1300—1307. https://doi.org/10.1063/1.1712084

5. Stepanov N. F. Hydrogen bond. Great Russian Encyclopedia 2004. ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ • Большая российская энциклопедия

6. Ingold K. Theoretical essentials of the organic chemistry. Mir, Moscow, 1973. P. 116, 143. (Russian translation from: Structure and mechanism in organic chemistry. Second edition, Ingold C. K. Cornell University press Ithaca and London, 1969).

7. Bezverkhniy V. D. Structure of the Benzene Molecule on the Basis of the Three-Electron Bond. SSRN Electronic Journal, Nov 2017. P. 19-20. https://dx.doi.org/10.2139/ssrn.3065241

8. Lidin R. A., Andreeva L. L., Molochko V. A. Handbook of inorganic chemistry. Constants of inorganic substances. Chemistry, Moscow, 1987. P. 132-136.

9. Handbook of a chemist, 2nd edition, revised and enlarged. L. M.: State Scientific and Technical Institute of Chemical Literature, 1962. T. 1. P. 402-513.

10. Diborane. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Diborane

11. Complementarity (physics). Wikipedia (ru). Complementarity (physics) - Wikipedia

12. Vedeneev V. I., Gurvich L. V., Kondratiev V. N., Medvedev V. A., Frankevich E. L. Chemical Bond Breaking Energies. Ionization potentials and electron affinity. Directory. Publishing House of the Academy of Sciences of the USSR, Moscow, 1962, pp. 69-70.

13. Gordon A., Ford R. Sputnik chemist. Mir, Moscow, 1976, p. 76.

14. Molecular vibration. Wikipedia. https://en.wikipedia.org/wiki/Molecular_vibration